РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

2010 ТРУДЫ ИНСТИТУТА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. ПРОХОРОВА Том 66

УДК 538.91, 538.971, 538.975, 548.25

Б.В. АНДРЮШЕЧКИН^{1,2}, К. ДИДЬЕ⁴, К.Н. ЕЛЬЦОВ^{1,2,3}, Б. КЕРРЕН^{2,4}, В.В. ЧЕРКЕЗ^{1,2,4}

САМООРГАНИЗАЦИЯ АТОМОВ ХЛОРА И ХЛОРИДНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Au(111)

Ключевые слова: самоорганизация, адсорбция хлора, поверхность золота, атомные и молекулярные структуры, сканирующая туннельная микроскопия, низкие температуры Keywords: self-organization, chlorine adsorption, gold surface, atomic and molecular structures, scanning tunneling microscopy, low temperatures

1. Введение

Системы галоген/металл считаются классическими в науке о поверхности и привлекают внимание исследователей, начиная с 1970-х [1]. Такой интерес обусловлен как фундаментальной значимостью процессов адсорбции и, в частности, взаимодействия активных газов с поверхностью металлов, так и важной ролью, которую играет взаимодействие галогенов с металлами в различных технологических областях, — прежде всего гетерогенном катализе, где галогены зачастую выступают в роли промоутеров или, наоборот, ингибиторов различных катализаторов на основе переходных металлов. В частности, хорошо известна роль хлорсодержащих соединений в увеличении селективности реакции эпоксидирования этилена в присутствии серебряного катализатора — одной из важнейших реакций промышленной химии [2].

Ранее были исследованы многие системы галоген/металл, на основании чего удалось сформулировать некоторые общие закономерности реакции галогенирования. Процесс взаимодействия галогенов с металлической поверхностью можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит формирование монослоя хемосорбированных атомов галогена с образованием ряда

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия.

² Международная ассоциированная лаборатория НЦНИ-РАН «Инструментарий, измерения, технологии атомного масштаба».

³ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская область, Россия.

⁴ Университет Анри Пуанкаре, г. Нанси, Франция.

[©] Б.В. Андрюшечкин, К. Дидье, К.Н. Ельцов, Б. Керрен, В.В. Черкез, 2010.

упорядоченных поверхностных решеток, переходящих одна в другую через структурные фазовые переходы по мере увеличения степени покрытия галогеном. Первый этап реакции завершается, когда достигнута максимальная плотность монослоя хемосорбированных атомов. После этого (второй этап) начинается рост галогенида металла в виде двумерных или трехмерных островков. Обычно адсорбция галогенов не сопровождается реконструкцией поверхности, хотя имеется ряд систем, в которых галогены вызывают существенное изменение морфологии подложки. Адсорбция небольшого количества галогена на реконструированные металлические поверхности (каковыми являются низкоиндексные грани золота, платины и иридия) приводит к снятию реконструкции, так что последующие структурные изменения на поверхности происходят по общему сценарию и не должны быть связаны с реконструкцией.

До сих пор наименее изученным остается процесс галогенирования поверхности золота. Связано это прежде всего с тем, что до недавнего времени золото, в отличие от большинства других переходных металлов, не представляло интереса с точки зрения катализа, т.к. из-за своей инертности не проявляло заметных каталитических свойств [3]. Однако с появлением катализаторов на основе наночастиц золота [4, 5] и с возможностями, которые они потенциально открывают в области катализа, в частности эпоксидирования алкенов (простейшим представителем которых является этилен) [6, 7], сильно возрос интерес к исследованию взаимодействия поверхности монокристалла с молекулярными галогенами [8, 9].

В настоящее время активно происходит исследование влияния различных адсорбатов на эффективность золотых катализаторов как на основе наночастиц, так и монокристаллов. В частности, обнаружен ингибирующий эффект хлора в важной реакции окисления молекулы СО [10]. Напротив, в модельных экспериментах в группе С. Фрэнд [12] удалось показать возможность эпоксидирования стерина на поверхности Au(111), покрытой адсорбированным кислородом [11], и установить эффект существенного увеличения скорости и селективности реакции при добавлении молекулярного хлора, подобно увеличению селективности реакции окисления этилена в присутствии серебряного катализатора при добавлении хлорсодержащих соединений.

Для выяснения роли хлора в изменении свойств золотых катализаторов, а также для заполнения пробела в знаниях об особенностях взаимодействия галогенов с поверхностью золота, представляется интересным изучить процесс взаимодействия хлора с полносимметричной и наиболее плотно упакованной гранью золота, Au(111).

Как было установлено ранее [13–15], адсорбция хлора на поверхность Au(111) сопровождается диссоциацией молекулы Cl₂ во всем изученном диапазоне температур подложки 120–500 К. В термической десорбционной спектроскопии (ТДС) наблюдается два пика [13–15]: высокотемпературный пик β_1 ($T \approx 800$ K), соответствующий десорбции хлора (по заключению Спенсера и Ламберта [13] данный пик в спектре обусловлен десорбцией Cl и Cl₂ в равной пропорции), и низкотемпературный широкий пик β_2 ($T \approx 650$ K), который появляется при большей степени покрытия и обусловлен десорбцией исключительно молекул Cl₂. При этом пик β_2 соответствует десорбции второго порядка, о чем свидетельствует отрицательный сдвиг его положения при увеличении степени покрытия [13, 14]. Следов десорбции частиц, содержащих атомы золота, в масс-спектрах не наблюдалось ни одним из авторов [13–15].

Появление высокотемпературного пика β_1 связывается всеми авторами с формированием монослоя хемосорбированных атомов хлора. При этом происходит снятие реконструкции исходной поверхности Au(111). В [13, 14] данное заключение было сделано на основании исследований методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), в которых фиксировалось исчезновение расщепления рефлексов от чистой подложки при определенной степени покрытия хлором. В работе [15] процесс постепенного снятия реконструкции в процессе адсорбции хлора наблюдался в реальном пространстве методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) при температуре 120 К. Поскольку в этом диапазоне степеней покрытий при температурах T > 120 К на поверхности Au(111) не было обнаружено никаких упорядоченных структур хлора, детали процесса снятия реконструкции остались неизученными.

При степени покрытия $\theta \approx 1/3$ MC на поверхности Au(111)-(1×1) образуется структура ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° [14, 15]. Данная структура существует при температурах подложки T < 230 К, при более высокой температуре упорядочение отсутствует. По данным ДМЭ [14] наблюдаемый при температуре T = 210-230 К фазовый переход порядок-беспорядок является обратимым. Расчеты с применением теории функционала плотности (ТФП) подтвердили, что данная структура существует на нереконструированной поверхности золота Au(111)- 1×1 и не является смешанным слоем атомов металла и галогена [15]. Напротив, структура представляет собой монослой хемосорбированных атомов хлора с типичной для галогенов, адсорбированных на грани (111) г.ц.к. металлов, соразмерной решеткой ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° [1], в которой атомы хлора занимают адсорбционные места в г.ц.к. положении — в ямке между соответствующими тремя атомами подложки [15]. Согласно данным, приведенным в статье Кастанаса и Коэла [14], наиболее четкая картина ДМЭ от решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° наблюдалась приблизительно при той же экспозиции, когда в спектрах ТДС появлялся пик десорбции β_2 . Одновременно полученные данные ТДС и СТМ [15] ясно показывают, что после нагрева хлорированной поверхности золота при $\theta > 0.33$ MC, для которой в спектре ТДС присутствуют оба пика (β_1 и β_2 , до температуры $T_{\rm m} = 750$ К ($T_{\beta_2} < T_{\rm m} < T_{\beta_1}$), на поверхности восстанавливается структура ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, а в спектре ТДС остается только высокотемпературный пик β_1 . Данные факты свидетельствуют о том, что β_1 -пик ТДС соответствует степени покрытия поверхности $\theta \le 0.33$ MC. Увеличение степени покрытия поверхности $\theta > 0.33$ MC сопровождается появлением в спектрах ТДС низкотемпературного пика β₂. При этом не происходит существенного изменения картин ДМЭ. Сообщается лишь об уширении дифракционных пятен от подложки и структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° и усилении диффузного фона во всем исследованном диапазоне температур 120-500 К [13, 14].

СТМ-исследования позволили получить информацию о морфологии насыщенного монослоя хлора при температуре подложки T = 120 K, который имеет структуру типа пчелиных сот [15]. Каждый элемент структуры образован шестью димерами размером ≈ 3.2 Å, что позволило авторам сделать предположение о возможной хлоридной природе данной структуры. Проведенные в работе [16] расчеты с применением ТФП показали, что при степени покрытия поверхности хлором $\theta > 0.33$ MC энергетически выгодным становится формирование смешанного слоя атомов хлора и золота [16]. На основании этих расчетов и данных СТМ [15] было предположено, что насыщенный монослой является смешанным слоем атомов галогена и металла, однако полученной экспериментальной информации оказалось недостаточно для определения точной морфологии и химической природы найденной структуры пчелиных сот. Следует также заметить, что в полученных спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [14, 15] не наблюдается характерного для хлорида золота сдвига остовного уровня хлора 2p на ~2.5 эВ [17] во всем диапазоне покрытий и температур. Спектры ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) [14] также не показали существенного изменения валентных уровней золота 4f, наблюдаемого в хлоридах золота [17].

Таким образом, в изучении процесса адсорбции хлора на поверхность золота Au(111) нерешенным остается ряд серьезных вопросов. В частности, ос-



Рис. 1. Фазовая диаграмма хлорированной поверхности Au(111), построенная на основании результатов [13–15]. Область, в которой не обнаружено упорядоченных структур, заштрихована. Области существования упорядоченных структур хлора выделены серым цветом. Область температур ниже 120 К остается неизученной для всего диапазона степеней покрытий

тается неизвестной атомная структура и химическое состояние адсорбированного слоя хлора при насыщении и при очень низких степенях покрытия, а также процессы снятия реконструкции поверхности Au(111) и формирования соразмерной решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма хлорированной поверхности Au(111), суммирующая результаты исследований данной системы по работам [13–15]. Область фазовой диаграммы, в которой не обнаружено упорядоченных структур, заштрихована. Область температур ниже 120 К не изучена для всего диапазона покрытий.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры слоя адсорбированного хлора на поверхности золота Au(111) в диапазоне температур T = 5-120 K и степеней покрытия $0.01 < \theta < 1$ MC методами CTM и ДМЭ в сверхвысоком вакууме. Исследования при столь низких температурах позволили получить новую информацию о процессах снятия реконструкции чистой поверхности золота и формирования соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°, а также проследить последующие превращении этой решетки в структуру пчелиных сот.

2. Эксперимент

Все эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке, оснащенной низкотемпературным сканирующим туннельным микроскопом фирмы Omicron и дифрактометром медленных электронов. Базовое давление в камере было не хуже 5×10^{-11} Topp. Разориентация грани Au(111) составляла менее 0.2° . Для подготовки поверхности использовались циклы травления ионами аргона (1 кВ) и нагрева до температуры 900 К. Адсорбция молекулярного хлора производилась из объема камеры или через капилляр, расположенный на расстоянии 2 см от поверхности образца (образующиеся структуры не зависели от способа адсорбции), путем напуска газа из пьезокерамического натекателя при температурах подложки 130–300 К. В качестве зонда в микроскопе применялись платиново-иридиевые иглы.

3. Результаты

Результаты представленного исследования естественно разделить на две части в зависимости от степени покрытия поверхности хлором. Вначале будут рассмотрены процессы, происходящие на поверхности золота при степени покрытия хлором $\theta < 0.33$ MC, когда наблюдается снятие реконструкции и формирование решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Это соответствует появлению пика β_1 в спектре термодесорбции. Затем будут рассмотрены результаты, относящиеся к степени покрытия $\theta > 0.33$ MC, когда происходит преобразование решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° в структуру пчелиных сот при насыщении степени покрытия поверхности хлором. Это соответствует появлению пика β_2 в спектре термодесорбции.

3.1. Степень покрытия меньше 0.33 МС3.1.1. Снятие реконструкции поверхности

Чистая поверхность Au(111) при формировании испытывает реконструкцию $22 \times \sqrt{3}$ (рис. 2). Эта реконструкция, известная как реконструкция елочкой (*herringbone reconstruction*), связана с увеличением концентрации атомов на поверхности на величину ~4 % и представляет собой неоднородное сжатие верхнего слоя золота вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (направление плотноупакованных рядов атомов золота) [18]. В результате на поверхности формируется периодическая система линейных доменов г.ц.к. и г.п.у. с упаковкой атомов, соразмерной подлежащим слоям. Домены отличаются друг от друга расположением атомов золота в верхнем слое относительно подлежащих слоев: в случае домена г.ц.к. атомы золота занимают свои равновесные положения в кристалле (кристалл золота обладает гранецентрированной кубической решеткой); в домене г.п.у. атомы верхнего слоя смещены латерально и занимают положения, соответствующие гексагональной плотной упаковке атомов. Яркие полосы на CTM-изображении являются границами, разделяющими чередующиеся домены г.ц.к. и г.п.у., и соответствуют областям повышенной



Рис. 2. СТМ-изображения поверхности Au(111)-22× $\sqrt{3}$. (*a*) Чистая поверхность (360× ×360 Å², напряжение на образце $U_s = -0.1$ В, туннельный ток $I_t = 0.5$ нА, 5 К); показаны домены г.ц.к. и г.п.у. (*б*) Поверхность с атомами хлора, адсорбированными в углах реконструкции (360×360 Å², $U_s = 1.0$ В, $I_t = 1.0$ нА, 5 К, $\theta \approx 0.005$ МС). (*в*) Поверхность с атомами хлора, адсорбированными на краю атомных ступеней внутри г.ц.к. доменов (150×50 Å², $U_s = -1.0$ В, $I_t = 1.5$ нА, 5 К, $\theta < 0.01$ МС). (*г*) Поверхность с полностью декорированной атомной ступенью (150×50 Å², $U_s = -0.25$ В, $I_t = 1$ нА, 5 К, $\theta \approx 0.01$ МС)

концентрации атомов верхнего слоя золота, т.е. являются плотными доменными стенками. Период структуры доменов в направлении (110) равен ≈ 65 Å, при этом ширина доменов г.ц.к. несколько больше и составляет около 40 Å, а домен г.п.у. имеют ширину около 25 Å. На эту реконструкцию наложена вторая реконструкция, которая приводит к зигзагообразной форме доменов и снимает избыток упругой энергии на поверхности [19, 20]. Длина доменов между соседними изгибами составляет примерно 220 Å. Картины ДМЭ от чистой поверхности Au(111) содержат расщепление дифракционных пятен, вызванное наличием реконструкции поверхности [21].

Полученные нами результаты находятся в согласии с [13-15] и показывают, что адсорбция хлора на поверхность Au(111) в диапазоне температур 130–300 К сопровождается диссоциацией молекулы Cl₂. На рис. 2δ –e приведены CTM-изображения поверхности золота при 5 К, покрытой небольшим количеством хлора ($\theta \le 0.01$ MC). Обычно в CTM-изображениях атомы галогена на поверхности металла выглядят как максимумы (см., например, [22]), поэтому на полученных изображениях яркие круглые объекты размером около 5 Å, появляющиеся после небольшой экспозиции галогена, мы связываем с отдельными атомами хлора.

Из распределения атомов хлора по поверхности можно сделать вывод о том, что наибольшая энергия адсорбции наблюдается вблизи дефектов — углов реконструкции (в местах изгиба доменов г.ц.к. и г.п.у.) (рис. 26) и атомных ступеней (рис. 26, г). Данные наблюдения находятся в согласии с опубликованными расчетами с применением ТФП, согласно которым, энергия связи атома хлора с подложкой вблизи дефекта поверхности — вакансии, адатома или атомной ступени — существенно больше, чем с плоской бездефектной террасой Au(111) [23]. Согласно этим расчетам, энергия адсорбции атома хлора на атомную ступень на 0.38 эВ больше, чем на плоскую террасу. На ступенях атомы хлора вначале занимают участки, которые относятся к доменам г.ц.к. (рис. 2в), и лишь после того, как они все оказываются занятыми, заполняется оставшаяся длина ступеней, соответствующая участкам в доменах г.п.у. (рис. 2*г*). Углы реконструкции Au(111) также известны своей адсорбционной активностью, которая связана с дефектом упаковки атомов подложки в этих местах поверхности [24]. Наибольшие скопления атомов адсорбата наблюдаются в углах г.ц.к. доменов. В этих местах находятся группы, содержащие до 10 атомов хлора, что приводит к локальному уширению домена г.ц.к.

При большей степени покрытия, когда все адсорбционные места в углах реконструкции и на краях ступеней оказываются заполненными, атомы хлора начинают занимать положения внутри террас, располагаясь исключительно внутри доменов г.ц.к. (рис. 3*a*). При этом они формируют линейные цепочки, вытянутые вдоль доменов. Внутри цепочек атомы хлора расположены на расстояниях 4.5 Å или 5 Å. Согласно расчетам с применением ТФП, наиболее выгодным местом адсорбции для атомов хлора на поверхности Au(111) является г.ц.к. положение между тремя атомами подложки (далее г.ц.к. центр); г.п.у. положение между тремя атомами подложки (далее г.п.у. центр) менее выгодно, однако разница в энергии между ними составляет всего 3 мэВ [15].



Рис. 3. (*a*–*c*) СТМ-изображения хлорированной поверхности Au(111), записанные при $U_s = -1.0$ В, $I_t = 0.5$ нА, 5 К: (*a*) 1000×1000 Å², $\theta \approx 0.01$ МС; (*б*) участок цепочки атомов хлора с наложенной поверх изображения сеткой, узлы которой соответствуют положению атомов подложки (42×42 Å²); (*в*) кольца, образуемые цепочками атомов хлора (230×230 Å²); (*г*) 1000×1000 Å², $\theta \approx 0.08$ МС хлора; (*d*) схема грани (111) г.ц.к.-кристалла, поясняющая разницу между адсорбционными положениями г.ц.к. и г.п.у. центрами: г.ц.к. центр расположен точно над атомом из третьего сверху слоя атомов золота, г.п.у. центр — над атомом из второго сверху слоя атомов золота

Нужно отметить, что данный расчет проводился для нереконструированной поверхности золота Au(111)-(1×1). С учетом реконструкции эти расчеты оказываются верны только для г.ц.к. доменов. Внутри г.п.у. доменов из-за иного расположения верхней плоскости атомов золота относительно подлежащих слоев адсорбционных положений г.ц.к. и г.п.у. нет. Исходя из полученных результатов, мы можем заключить, что адсорбция хлора в г.п.у. домены менее выгодна, чем в домены г.ц.к. Основываясь на результатах расчетов с применением ТФП [15], мы полагаем, что основным адсорбционным положением для атомов хлора внутри доменов г.ц.к. является г.ц.к. центр. На рис. Зб показан участок цепочки, с наложенной сеткой, узлы которой соответствуют положению атомов подложки. Видно, что основная часть атомов хлора занимает одинаковые положения в г.ц.к. центре и ближайшие расстояния между ними составляют 5 Å. Атомы хлора в таких участках цепочек (на рис. 36 они обозначены как A) образуют структуру ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Другая, меньшая часть атомов занимает менее выгодное адсорбционное положение в г.п.у. центре. Атомы хлора, занимающие такие положения, чередуются с атомами, занимающими положения в г.ц.к. центре, и образуют участки цепочек зигзагообразной формы (на рис. Зв обозначены как Б). Расстояние между атомами в адсорбционных центрах г.ц.к и г.п.у. составляет 4.4 А. Атомы, занимающие положения в г.п.у. центре, выглядят ярче и расположены на 0.2 Å выше атомов в г.ц.к. центре.

По мере увеличения степени покрытия поверхности длина цепочек, образуемых атомами хлора, растет и может достигать длины 200 Å, будучи ограниченной длиной доменов г.ц.к. между двумя последовательными изгибами. При этом ширина домена г.ц.к., содержащего одну цепочку атомов хлора, увеличивается более чем в 1.5 раза и достигает 65–70 Å. Вместе с этим цепочки начинают изгибаться в плоскости поверхности и образовывать замкнутые кольца (рис. 3a, e). Первые кольца, как правило, образуются в углах реконструкции, где происходит изгиб г.ц.к. доменов. Первоначально их размеры составляют 30–50 Å. На СТМ-изображении на рис. 3a видно, что кольца расположены на поверхности не хаотически, а стремятся группироваться, образуя квазигексагональную сверхструктуру. В месте появления такой структуры («скопления» колец) происходит дальнейшее уширение домена г.ц.к.

При увеличении степени покрытия хлором площадь, занимаемая новой сверхструктурой, растет, что приводит к большему уширению доменов г.ц.к. Таким образом, происходит исчезновение доменов г.п.у. и постепенное снятие исходной реконструкции поверхности. На рис. Зг показано СТМ-изображение поверхности с остатками г.п.у. доменов и доменных стенок. Следует отметить, что степень покрытия поверхности хлором в процессе снятия реконструкции при низких температурах (T < 120 K) сильно неоднородна по поверхности образца. В качестве примера на рис. 4 показана поверхность золота, покрытая 0.05 МС хлора. Наряду с областями размером ~1000–3000 Å, занятых сверхструктурой с локальной степенью покрытия $\theta \approx 0.1$ МС, существуют области того же размера с остатками исходной реконструкцией. В таких областях степень покрытия невелика и не превышает 0.03 МС, а сами атомы хлора



Рис. 4. Панорамное СТМ-изображение хлорированной поверхности Au(111) (6000×6000 Å², $U_s = -1.0$ B, $I_t = 0.5$ нА, 5 K, 0.05 MC). Видны области 1 реконструированной поверхности золота (локальная степень покрытия ≈ 0.02 MC), и участки 2 поверхности с квазигексагональной структурой, состоящей из атомов хлора (локальная степень покрытия ≈ 0.09 MC)

занимают углы реконструкции, образуя цепочки в доменах г.ц.к. и небольшие участки с квазигексагональной сверхструктурой (1–5 колец). При этом реконструкция в таких областях в целом оказывается искаженной, а доменные стенки имеют необычную форму.

В процессе адсорбции хлора на поверхность Au(111) при комнатной температуре на картинах ДМЭ пропадает расщепление пятен [13, 14], что свидетельствует о снятии реконструкции поверхности. При этом, как показывают наши исследования, для исчезновения расщепления пятен в картинах ДМЭ, записанных при комнатной температуре, когда слой хлора еще не упорядочен, достаточно создать степень покрытия ≈ 0.05 MC, при которой примерно половина поверхности, наблюдаемая в СТМ при T = 5 K, все еще реконструирована (рис. 4). Этот результат находится в согласии данными, приведенными в [14]. Так, согласно [14], расщепление дифракционных пятен пропадает после экспозиции Cl₂, равной 0.05 Л (ленгмюр), при T = 120 K, а наиболее четкая картина структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° возникает после экспозиции 0.25 Л при той же температуре. Полагая коэффициент прилипания молекул галогена примерно постоянным, можно оценить степень покрытия, при которой пропадает расщепление пятен как $\theta \approx 0.06$ MC (0.05 Л × 0.33 MC/0.25 Л).

Степень покрытия поверхности Au(111) хлором, при которой происходит полное снятие реконструкции $22 \times \sqrt{3}$, а атомы хлора формируют квазигексагональную сверхструктур из колец, составляет $\theta \approx 0.12$ MC.

3.1.2. Квазигексагональная сверхструктура из атомов хлора

На рис. 5*а* показано СТМ-изображение участка поверхности, занятого квазигексагональной сверхструктурой, при средней степени покрытия поверхности хлором ≈ 0.05 MC. Локальная степень покрытия в области, покрытой сверхструктурой, составляет ≈ 0.09 MC. Соответствующий фурье-образ СТМизображения показывает, что система колец действительно образует сверхструктуру с гексагональной симметрией. Период структуры составляет 37 Å, а средний диаметр кольца, определенный из СТМ-изображения, равен 32 Å. Фурье-образ содержит также пятна второго и третьего порядка, что говорит о достаточно высокой степени упорядоченности сверхструктуры.

Первоначально сверхструктура состоит из кольцевых цепочек одноатомной толщины (локальная степень покрытия ≈0.09 МС). По мере увеличения степени покрытия поверхности происходит постепенная эволюция параметров сверхструктуры. На рис. 56, в показаны СТМ-изображения сверхструктуры при степени покрытия поверхности 0.12 и 0.2 МС соответственно. Видно, что по мере увеличения степени покрытия происходит уменьшение внутреннего диаметра кольца с одновременным увеличением толщины стенок. График зависимости среднего внутреннего диаметра кольца от степени покрытия показан на рис. 6. Одновременно с этим структура становится менее упорядоченной, что видно по фурье-образам СТМ-изображений (рис. 5а-в). В тот момент, когда вся исходная реконструкция $22 \times \sqrt{3}$ поверхности Au(111) исчезает, слой хлора имеет структуру, показанную на рис. 56, т.е. эволюция сверхструктуры происходит параллельно с уменьшением площади поверхности со структурой $22 \times \sqrt{3}$. Одновременно с уменьшением среднего диаметра колец происходит уменьшение среднего периода сверхструктуры (рис. 6). Кажущееся противоречие объясняется тем, что каждое изменение степени покрытия поверхности происходит за счет адсорбции хлора при температуре 130-300 К, когда никакого упорядочения нет [13-15], а сверхструктура возникает только при охлаждении хлорированной поверхности. По-видимому, плотность атомов хлора каждый раз определяет период сверхструктуры в процессе самоорганизации.

В ходе увеличения степени покрытия и толщины стенок в сверхструктуре, все меньшее число атомов хлора занимает положение в г.п.у. центре. Когда толщина стенки становится двухатомной, все атомы хлора в них занимают положения в г.ц.к. центре (сравните рис. 5*a* и 5*б*), образуя в стенках структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R 30°, о чем свидетельствует возникновение рефлексов структуры



Рис. 5. СТМ-изображения (200×200 Å²) и соответствующие им фурье-образы, показывающие эволюцию квазигексагональной структуры при увеличении степени покрытия хлором: (*a*) $\theta \approx 0.09$ MC; (*б*) 0.12 MC; (*в*) 0.2 MC; (*г*) 0.33 MC4 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Параметры сканирования: (*a*) $U_{\rm s} = -1.0$ B, $I_{\rm t} = 0.5$ нА; (*б*) $U_{\rm s} = -1.0$ B, $I_{\rm t} = 1.0$ нА; (*в*) $U_{\rm s} = -0.5$ B, $I_{\rm t} = 1.5$ нА; (*г*) $U_{\rm s} = -1.0$ B, $I_{\rm t} = 1.0$ нА. Температура подложки T = 5 K



Рис. 6. График зависимости периода гексагональной структуры колец и среднего диаметра колец от степени покрытия поверхности хлором

 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° на фурье-образах СТМизображений (рис. *56, в*). Сверхструктура полностью исчезает при степени покрытия 0.33 МС и на поверхности образуется однородная соразмерная решетка $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° (рис. *5г*). Сравнение фурье-образов сверхструктуры и решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° (рис. *5г*) позволяют определить, что направление рядов, сформированных из колец, в сверхструктуре совпадает с направлением $\langle 110 \rangle$ на поверхности Au(111)-(1×1).

Следует еще раз подчеркнуть, что в экспериментах адсорбция Cl₂ всегда производилась при температуре 130–300 К, когда адсорбированный хлор не

был упорядочен, а СТМ-исследования производились при T = 5 К. При нагреве сверхструктуры хлора от 5 К до комнатной температуры, при которой атомы хлора теряют упорядочение, и последующем охлаждении в СТМизображениях вновь наблюдалась сверхструктура с теми же параметрами. Следовательно, при изменении температуры поверхности в диапазоне 5-300 К слой атомов хлора при степени покрытия меньше 0.33 МС претерпевает обратимый переход порядок-беспорядок. Нами был исследован температурный диапазон, в котором существует сверхструктура (рис. 7). Согласно полученным СТМ-результатам, при повышении температуры подвижность атомов хлора в стенках быстро увеличивается. При T = 55 К (температура плавления N₂) подвижность атомов хлора в стенках уже достаточно велика, так что получение СТМ-изображений с атомным разрешением затруднено (рис. 76, d). Однако скелет сверхструктуры сохраняется, что видно на приведенном СТМизображении и фурье-образе, показанном на вставке к рис. 76. При более высокой температуре T = 77 К (температура кипения жидкого азота) получение изображений с атомным разрешением оказывается невозможным (рис. 76, е). При этом на поверхности по-прежнему существует система колец, образующая сверхструктуру, хотя сравнение фурье-образов СТМ-изображений, записанных при температурах 55 и 77 К, показывает заметное ухудшение упорядочения атомов хлора (исчезает второй порядок в ФО).

Данные наблюдения дополняются результатами ДМЭ, приведенными на рис. 8. При T = 47 К (минимальная температура, доступная в эксперименте) на картинах ДМЭ отчетливо видны пятна от сверхструктуры в виде маленького шестиугольника вокруг каждого рефлекса от подложки (рис. 8*a*). Расстояние между дифракционными пятнами от сверхструктуры хлора приблизительно в 13 раз меньше, чем расстояние между соответствующими пятнами от подложки. Это соответствует периоду сверхструктуры 37.6 Å ($13 \times a_{Au(111)} = 13 \times 2.89$ Å) и согласуется с результатами СТМ-измерения, 35-36 Å для $\theta \approx 0.10-0.11$ MC.



Рис. 7. СТМ-изображения квазигексагональной сверхструктуры на хлорированной поверхности Au(111) ($U_s = 2.0 \text{ B}$, $I_t = 0.5 \text{ нA}$, $\theta \approx 0.09 \text{ MC}$) при температурах подложки 5–77 К: (a-e) панорамные кадры 800×800 Å², на вставках показаны фурье-образы; (z-e) соответствующие кадры высокого разрешения 175×175 Å²



Рис. 8. Картины ДМЭ хлорированной поверхности Au(111) ($\theta \approx 0.09$ MC) при различной температуре подложки, 47–130 К. Отчетливо видны рефлексы подложки и структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl. Рядом с каждой картиной ДМЭ показан увеличенный фрагмент с пятнами от гексагональной структуры колец вокруг рефлекса от подложки. Энергия электронов $E_0 = 145$ эВ

3. Труды ИОФАН

Помимо этого, приведенная картина ДМЭ содержит неяркие диффузные пятна дробного порядка (в единицах векторов обратной решетки подложки),

соответствующие структуре ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, образуемой атомами хлора в стенках колец сверхструктуры. При увеличении температуры поверхности ДМЭ-рефлексы от сверхструктуры становятся все более диффузными, так что при T = 100 К вместо шестиугольника остаются маленькие круги вокруг пятен подложки (рис. 86). При более высокой температуре вокруг пятен подложки наблюдается лишь диффузные пятна (рис. 86). Мы оцениваем температуру разрушения сверхструктуры пчелиных сот $T \approx 100-110$ К. При последующем охлаждении поверхности до температур ниже 100 К в картинах ДМЭ снова возникают шестиугольники вокруг каждого рефлекса подложки.

Из полученных ДМЭ- и СТМ-данных следует, что указанный переход порядок-беспорядок вблизи 100–110 К является обратимым. К сожалению, мы располагаем данными о температуре перехода только для $\theta \approx 0.10-0.11$ МС. Можно считать, что по мере увеличения степени покрытия эта температура будет возрастать, постепенно приближаясь к температуре перехода порядокбеспорядок в решетке ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, равной 230 К [14].

3.2. Степень покрытия больше 0.33 МС. Структура пчелиных сот

В большинстве систем галоген/металл после формирования соразмерной решетки дальнейшее увеличение степени покрытия поверхности сопровождается сжатием монослоя галогена [1]. Обычно максимальную степень сжатия можно оценить из сравнения ближайших межатомных расстояний в соразмерной решетке с характерными размерами атомов галогенов (например, диаметр Ван-дер-Ваальса) [1]. С точки зрения таких геометрических представлений, аналогом системы Cl/Au(111) является монослой хлора на поверхности серебра Ag(111), так как постоянные решеток золота и серебра в плоскости (111) совпадают с точностью до 0.2 % (2.889 и 2.884 Å) [25, 26]. Характерный диаметр атомов хлора составляет 3.5–3.6 Å [27], а ближайшее расстояние в решетке ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° для грани (111) золота и серебра заметно больше и равно 5.0 Å. При адсорбции хлора на поверхность Ag(111) при степени покрытия $\theta > 0.33$ MC наблюдается сжатие решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, которое продолжается вплоть до достижения среднего межатомного расстояния, близкого к диаметру атома хлора [27].

Однако, согласно нашим данным, на поверхности Au(111) сжатия решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° при степени $\theta > 0.33$ MC не происходит. Авторы [14, 15] также ничего не сообщают о наблюдении сжатия соразмерной решетки хлора на поверхности Au(111). Вместо этого на поверхности появляется структура нового типа.

На рис. 9*а* представлено СТМ-изображение поверхности Au(111) при степени покрытия хлором, незначительно превышающей 0.33 МС. На террасах появляются яркие структуры в виде линий (структура 2) и отдельных точек



Рис. 9. СТМ-изображения хлорированной поверхности Au(111) при $\theta > 0.33$ MC и поясняющие структурные схемы. (*a*) Участок поверхности (470×250 Å², $U_s = 0.2$ B, $I_t = 0.4$ нA) с элементами структур в виде точек (1) и линий (2). Показана одноатомная ступень (3), вблизи которой на вышележащей террасе наблюдается повышенная концентрация указанных структур. (δ, ϵ) Фрагменты СТМ-изображения (*a*), демонстрирующие детали морфологии отдельных элементов. На изображения наложены сетки, узлы которой соответствуют положению атомов подложки. (*в*, *d*) Соответствующие структурные модели отдельного элемента и решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° вокруг. Смещенные атомы хлора показаны полупрозрачными кругами. Сам элемент условно обозначен серым овалом

(структура 1). Их концентрация оказывается выше вблизи атомных ступеней (структура 3). Видно, что такие структуры возникают на поверхности, покрытой монослоем хлора со структурой ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Сами структуры — как линейные, так и точечные — состоят из одинаковых элементов вытянутой формы, ориентированных вдоль атомных рядов решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Поэтому

на поверхности можно встретить подобные объекты трех различных ориентаций, развернутых друг относительно друга на 120°. Точечная структура состоит из одного объекта вытянутой формы, а линейные структуры — из тех же объектов, расположенных в ряд.

Рассмотрим вначале структуру отдельного элемента (рис. 96, в). Длина элемента равна 5.5–6 Å, а высота составляет 0.7–0.9 Å и не зависит от туннельного напряжения, по крайней мере, в диапазоне от –1 до +1 В. Каждый элемент состоит из трех максимумов, причем центральный является наиболее ярким. Наложение на СТМ-изображение сетки, узлы которой совпадают с положением атомов подложки, показывает, что центральный максимум располагается в мостиковом адсорбционном положении. Крайние максимумы занимают положения, близкие к положению над атомом. Решетка хлора ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° вокруг в целом остается невозмущенной. Заметно смещенными вдоль направления атомных рядов оказываются только два атома хлора с одного конца элемента (на рис. 96 снизу): один из них перемещается в г.п.у. центр, а второй — в мостиковое положение. Данный факт, а также положение центра элемента, которое соотносится с симметричным центром решетки подложки, говорят о том, что элемент располагается непосредственно на поверхности металла, а не поверх монослоя хлора.

Единичные элементы встречаются на поверхности сравнительно редко (объекты 1 на рис. 9а). Чаще они группируются, образуя ряды периодически расположенных в линию элементов (объекты 2 на рис. 9а). Ориентация линейной структуры совпадает с направлением атомных рядов решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° (направления подложки (112)), а единичные элементы структуры расположены под углом 60° к оси структуры. Расстояние между центрами соседних элементов в ряду равно 5 Å и соответствует ближайшим межатомным расстояниям в решетке ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Указанные линейные структуры, как правило, разделяют области поверхности с антифазными доменами $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°. Данный факт согласуется с тем, что вблизи одного конца изолированного элемента наблюдается сдвиг атомов хлора в решетке $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° (рис. 96, в). При формировании линейного ряда элементов, подобный сдвиг приводит к смещению атомов хлора, находящихся по одну сторону ряда, в другую эквивалентную подрешетку ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (всего на грани (111) в г.ц.к. кристалле существует три эквивалентные подрешетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°). Линейные структуры из указанных элементов чаще всего располагаются парами на расстоянии около 10 Å, образуя сдвоенные линии, что хорошо видно на рис. 9а. При этом элементы в параллельных рядах имеют разную ориентацию и наклонены относительно друг друга на 120°. На рис. 9г, д показаны увеличенный фрагмент линейного ряда и соответствующая модель структуры. Видно, что каждый элемент, образующий ряд, так же как и в случае отдельных элементов на поверхности, состоит из 3 максимумов, центральный из которых самый яркий. Длина и высота элементов, упакованных в ряды, совпадает с размерами изолированного элемента. Относительно подложки элементы в ряду расположены аналогично отдельному элементу.

Дальнейшая адсорбция хлора приводит к увеличению площади, занимаемой новой структурой, и постепенному исчезновению структуры ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. На рис. 10*a* показано СТМ-изображение поверхности золота, почти полностью покрытой хаотически расположенными линейными структурами различной длины. Между ними видны небольшие участки соразмерной решетки хлора ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Расположение вытянутых объектов в рядах остается таким же, как и при появлении этой структуры, а ближайшие расстояния между центрами вытянутых объектов равны 5 Å (см. рис. 9*г*, *д*). Помимо такого упорядочения вытянутых объектов вдоль атомных рядов решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° встречаются линейные структуры той же плотности с другой упаковкой элементов, ориентированные вдоль направления подложки (110). Фрагмент такой структуры и его модель представлены на рис. 10*в*. Вытянутые объекты в такой структуре расположены поперек ее длины с периодом



Рис. 10. (a, δ) СТМ-изображения (180×180 Å², 5 K) хлорированной поверхности Au(111) при последовательном увеличении степени покрытия хлором, $\theta > 0.33$ MC: (a) формирование линейных структур из вытянутых объектов ($U_s = 0.2$ B, $I_t = 0.4$ нА); (δ) уплотнение вытянутых объектов и появление первых димеров ($U_s = 2.0$ B, $I_t = 0.5$ нА); (e, c) СТМ-изображения (32×28 Å²) элементов структур и поясняющие схемы; (e) уплотнение линий за счет шахматного порядка элементов ($U_s = 0.2$ B, $I_t = 0.4$ нА); (c) появление первых димеров из вытянутых объектов ($U_s = 0.2$ B, $I_t = 0.4$ нА); (c) появление первых димеров из вытянутых объектов ($U_s = 1.0$ B, $I_t = 0.4$ нА); (c) появление первых димеров из вытянутых объектов ($U_s = 1.0$ B, $I_t = 1$ нА). На схемах атомы подложки показаны черными кружками, вытянутые элементы — серыми овалами. Атомы хлора в структуре ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R 30° не показаны



Рис. 11. (*a*) СТМ-изображение (70×65 Å², $U_s = -1.0$ В, $I_t = 1$ нА, 5 К) области хлорированной поверхности Au(111) вблизи атомной ступени, (б) схема, поясняющая упорядочение димеров и отдельных элементов в ряд вдоль направлений (110) подложки. Атомы подложки показаны черными кружками, димеры и вытянутые элементы — серыми овалами, атомы хлора — темно-серыми кружками

4.3 Å, что соответствует расстоянию между атомными рядами в структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°. Однако расстояние между центрами вытянутых объектов по прежнему равно 5 Å. Такое упорядочение на самом деле является частным случаем линейных структур, показанных на рис. 10*a*, однако дальнейшее уплотнение монослоя хлора связано именно с такой упаковкой вытянутых объектов вдоль направления (110).

Когда линейные структуры покрывают почти всю поверхность, начинается уплотнение вытянутых объектов в димеры с существенно меньшим расстоянием между их центрами. На рис. 10*6* приведено СТМ-изображение поверхности золота, когда часть вытянутых объектов уплотнилась в димеры. На поверхности по-прежнему существуют неупорядоченные линейные структуры, количество которых заметно возросло. Вытянутые объекты в них расположены плотнее, поэтому на СТМ-изображении они не всегда разрешаются. Области между линейными структурами заняты монослоем хлора со структурой ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. На рис. 10*г* приведен характерный элемент линейной структуры с одним димером и соответствующая ему модель. Измеренное расстояние между центрами вытянутых объектов в димере составляет 3.0 ± 0.1 Å, что оказывается равным межатомному расстоянию в решетке Au(111).

На рис. 11*а* показана локальная структуру поверхности при более высокой степени покрытия хлором. Данное СТМ-изображение получено на краю верхней атомной террасы и имеет высокое разрешение, позволяющее достаточно точно идентифицировать каждый наблюдаемый объект. Вдоль атомной ступени формируется линейная структура в схеме 2-1-2-1, где 2 соответствует димеру, а 1 — единичному объекту. Линейная структура ориентирована вдоль одного из направлений $\langle 110 \rangle$, причем расстояние между 2 и 1 равно 4.3 Å. В направлении, перпендикулярном линейной структуре, димеры и единичные



Рис. 12. СТМ-изображение (500×310 Å², $U_s = 1.0$ В, $I_t = 0.5$ нА, 5 К) насыщенного монослоя хлора на поверхности Au(111). Жирными черными линиями выделены доменные границы между областями с различной ориентацией структуры пчелиных сот. Ориентация структур показана стрелками. На вставке помещена атомная схема структуры пчелиных сот и показана элементарная ячейка идеальной двумерной решетки. Димеры указаны серыми овалами, атомы хлора в положениях г.ц.к. и г.п.у. — темно серыми кружками, атомы верхнего слоя золота — черными кружками

элементы уложены в шахматном порядке со смещением в один атомный ряд подложки. Соответствующая схема приведена в верхней части рис. 116.

На плоскости террасы вблизи атомной ступени единичные элементы демонстрируют 2D упаковку типа пчелиных сот, в которой линейные структуры из димеров, уложенных в шахматном порядке со сдвигом в один атомный ряд подложки, в свою очередь, сдвинуты на полпериода относительно друг друга. В результате образуется квазигексагональная ячейка из шести димеров, внутри которой находятся два адсорбированных атома хлора. В СТМ-изображении, представленном на рис. 11*a*, подобная ячейка наблюдается достаточно отчетливо, за исключением переходной области к атомной ступени, где вместо 6-го димера присутствует единичный объект. На схеме (рис. 11*б*) показано, что атомы хлора внутри указанной ячейки занимают полносимметричные адсорбционные положения, причем один из них занимает положение г.ц.к., другой — г.п.у. Ближайшие расстояния между центрами димеров из соседних рядов составляют 7.7 Å, а наибольшие расстояния 12.6 Å. Период каждого ряда димеров равен 14.7 Å, что составляет пять межатомных расстояний в решетке Au(111).

При степени покрытия поверхности хлором, близкой к насыщению, почти все вытянутые объекты спарены в димеры и формируют упорядоченную структуру. На рис. 12 показано СТМ-изображение поверхности золота, насыщенной хлором. Линейные структуры приняли упорядоченный вид и сформировали систему параллельных рядов в форме зигзагов, образующих ячейки пчелиных сот. На представленном кадре можно выделить несколько доменов с различной ориентацией упаковки структуры. Границы доменов разделены сплошной линией, а ориентация каждого домена показана стрелкой. На вставке к рис. 12 приведена идеальная схема упаковки в такую структуру. Показана элементарная ячейка структуры, идентифицированная нами как $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$. О на-

блюдении подобной структуры ячеек ранее сообщалось в [15]. Согласно этим данным, в углу каждой соты расположен димер размером около 3 Å, что совпадает с нашими результатами.

Таким образом, все структуры, формируемые на поверхности при степени покрытия $\theta > 0.33$ MC, возникают в результате различной упаковки одинаковых объектов, представляющих собой вытянутые локальные элементы с размерами 5.5–6 Å. Мы можем просуммировать некоторые экспериментальные данные и высказать ряд предположений.

По нашему мнению, имеющиеся результаты наиболее просто описываются в предположении, что вытянутые объекты являются образованиями, близкими по своей структуре к отдельным молекулам хлорида золота. Помимо этого, можно предположить, что данные объекты являются либо результатом локального сжатия решетки ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° по типу краудионов, характерного для монослоев галогенов на поверхности (111) металлов при степени покрытия $\theta > 0.33$ MC, или же локальной реконструкцией поверхности. Второе из этих предположений можно отбросить, вспомнив, что зарождение вытянутых объектов сопровождается появлением в спектре ТДС второго низкотемпературного пика β_2 , смещенного относительно высокотемпературного пика β_1 более чем на 100 К [13-15]. Это свидетельствует о том, что связь атомов хлора с подложкой в вытянутых объектах существенно отличается от той, которая наблюдается в решетке ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°. Согласно расчетам ТФП [15], разница в энергии адсорбции атомов хлора в различных высокосимметричных положениях на поверхности Au(111) не превышает 0.25 эВ. Это заметно меньше, например, разницы энергии адсорбции 0.45 эВ для атомов хлора в различных местах на поверхности Cu(111) [28], где не наблюдается появления второго пика термодесорбции после начала сжатия соразмерной решетки $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° [29–31]. Третье предположение также плохо согласуется с полученными экспериментальными результатами. Действительно, если вытянутые объекты являются локальной реконструкцией, тогда непонятно, почему они ведут себя как отдельные объекты, а не образуют сплошные области на поверхности, обычные для реконструкции.

Золото образует с хлором два устойчивых соединения: AuCl и AuCl₃. Первое из них в твердой фазе состоит из цепочек ...–Au–Cl–Au–Cl–... [32]. Второе соединение образует молекулярный кристалл из сдвоенных молекул [AuCl₃]₂, а в газовой фазе существует в виде димеров [AuCl₃]₂ [33–35].

Мы можем провести оценку количества атомов хлора, содержащихся в каждом вытянутом объекте, на основании структуры насыщенного монослоя и соответствующей степени покрытия поверхности. В [14, 15] авторы для оценки степени покрытия поверхности насыщенным монослоем использовали данные РФЭС и получили сходные значения $\theta = 0.8$ MC [14] и $\theta = 1$ MC [15]. Альтернативным методом определения степени покрытия поверхности в насыщении хлором могут служить данные об относительной интенсивности ожелиний хлора для структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ и насыщенного монослоя, также приведенные в [14]. Это дает значение степени покрытия в насыщении $\theta \approx$ ≈ 0.55 MC. В результате, степень покрытия поверхности Au(111) в насыщении можно оценить как $\theta \approx 0.55-1$ MC. Столь большой разброс значений объясняется низкой точностью определения степени покрытия данными методиками. Если предположить, что в насыщении хлором поверхность покрыта идеальной структурой, схема которой показана на вставке к рис. 12, тогда каждый вытянутый объект должен содержать от 2 до 4 атомов хлора. Возможными структурами являются Au₂Cl₂; AuCl₃, Au₃Cl₃ и Au₄Cl₄. По нашему мнению структура AuCl₃ является наиболее предпочтительной для описания структуры вытянутого объекта, так как в этом случае их спаривание в димеры при увеличении степени покрытия естественно объяснить как образование димеров [AuCl₃]₂, характерных для данного хлорида золота. Для проверки данного предположения и выяснения структуры вытянутых объектов в настоящее время нами проводятся расчеты с применением ТФП.

4. Заключение

Впервые проведено изучение атомной структуры хлорированной поверхности Au(111)-22 × $\sqrt{3}$ при низкой температуре 5–120 К в широком диапазоне степеней покрытия с использованием сканирующей туннельной микроскопии. Результатом исследования явилось обнаружение формирования линейных кольцевых структур из атомов хлора и их самоорганизации в квазигексагональную сверхструктуру с характерным периодом от 38 до 26 Å в зависимости от степени покрытия при θ = 0.01–0.20 MC. Также впервые на атомном уровне при θ > 0.33 MC наблюдалось формирование линейных хлоридных структур, предположительно составленных из молекул хлорида золота, и их самоорганизация в структуру пчелиных сот при насыщении поверхности хлором. Установлена локальная структура такой соты, представляющая собой ячейку из шести молекулярных димеров хлорида меди, внутри которой находятся два атома хлора, причем один из них в адсорбционном положении г.ц.к., в другой — в положении г.п.у. Элементарная ячейка указанной двумерной

решетки идентифицирована нами как $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$. Впервые на атомном уровне

проведено наблюдение за снятием атомной реконструкции Au(111)- $22 \times \sqrt{3}$ под влиянием адсорбата. Установлено, что реконструкция исчезает за счет расширения г.ц.к. доменов в процессе заполнения их атомами хлора, в то время как адсорбция хлора на поверхность золота, занятую доменами г.п.у., не происходит.

Выполнение данной работы было частично поддержано Государственными контрактами П2452, П2293 и П177 с Министерством образования и науки РФ, а также грантами РФФИ 90476-Укр а и 08-02-01456 а.

ABSTRACT

The results of a scanning tunnelling microscopy and low energy electron diffraction study of chlorination of Au(111) surface in ultra high vacuum conditions are presented and discussed. For the first time, we have observed the adsorbate-induced removal of the Au(111) reconstruction on atomic scale. At initial stage of adsorption on Au(111)-22 $\times \sqrt{3}$ chlorine atoms were found to be adsorbed inside fcc domains forming linear chains with nearest neighbor distances about 4.5-5.0 Å. The chains tend to form closed single atomic rings with diameter of 30–50 Å, which are organized in the quasi-hexagonal superstructure. As chlorine atoms adsorb, the size of fcc domains increases, while the number of domain walls decreases. As a result, at $\theta \approx$ ≈ 0.12 ML the Au(111)-22 $\times \sqrt{3}$ reconstruction disappears leaving ring-like superstructure on all surface area. Increase of chlorine coverage leads first to the gradual evolution of the period and the average diameter of rings in the superstructure, and finally to the formation of two-dimensional $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ lattice at $\theta = 0.33$ ML. After completion of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ chemisorbed chlorine layer, new type of objects associated by us to gold chloride molecules was detected on chlorinated Au(111) surface. Further chlorine dosing gives rise to increase of the number of molecular structures and to their ordering in the linear superstructures with formation of dimers. At saturation, chlorinated Au(111) surface contains molecular dimers of gold chloride packed in the 2D honeycomb structure described by $\begin{pmatrix} 4 \\ 1 \end{pmatrix}$ unit cell.

It was established that the unit cell contains a ring of six molecular dimers of gold chloride and two chlorine atoms chemisorbed in the center of a ring.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Altman E.I.* The Adsorption of Halogens on Metal and Semiconductor Surfaces, in Physics of Covered Solid Surfaces: Part I. Adsorbed Layers on Surfaces / Eds. by H.P. Bonzel. Springer–Verlag, 2001.
- Serafin J.G., Liu A.C., Seyedmonir S.R. Surface science and the silver-catalysed epoxidation of ethylene: an industrial perspective // J. Mol. Catal. A. 1998. Vol. 131. P. 157–168.
- 3. Bond G.C. Gold: a relatively new catalyst // Gold Bull. 2001. Vol. 34. P. 117-119.
- 4. *Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C // Chem. Lett. 1987. Vol. 16. P. 405–408.
- Hutchings G.J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts // J. Catal. 1985. Vol. 96. P. 292–295.
- Bond G.C., Thompson D.T. Catalysis by gold // Catal. Rev.: Sci. Eng. 1999. Vol. 41. P. 319–388.
- Pina C.D., Falletta E., Prati L., Rossi M. Selective oxidation using gold // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 38. P. 2077–2095.
- Gong J., Mullins C.B. Surface science investigations of oxidative chemistry on gold // Accounts Chem. Res. 2009. Vol. 42. P. 1063–1073.
- 9. Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov Sh.K., Freund H.-J. Surface chemistry of catalysis by gold // Gold Bull. 2004. Vol. 37. P. 72–124.

- Broqvist P., Molina L.M., Gronbeck H., Hammer B. Promoting and poisoning effects of Na and Cl coadsorption on CO oxidation over MgO-supported Au nanoparticles // J. Catal. 2004. Vol. 227. P. 217–226.
- 11. *Pinnaduwage D.S., Zhou L., Gao W., Friend C.M.* Chlorine promotion of styrene epoxidation on Au(111) // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 1872–1873.
- 12. Deng X., Friend C.M. Chlorine promotion of styrene epoxidation on Au(111) // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 17178–17179.
- Spencer N.D., Lambert R.M. Chlorine chemisorption and surface chloride formation on Au(111) // Surf. Sci. 1981. Vol. 107. P. 237–248.
- Kastanas G.N., Koel B.E. Interaction of Cl₂ with the Au(111) surface in the temperature range of 120 to 1000 K // Appl. Surf. Sci. 1993. Vol. 64. P. 235–249.
- Gao W., Baker T.A., Zhou L., Pinnaduwage D.S., Kaxiras E., Friend C.M. Chlorine adsorption on Au(111): chlorine overlayer or surface chloride? // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 3560–3565.
- Baker T.A., Friend C.M., Kaxiras E. Effects of chlorine and oxygen coverage on the structure of the Au(111) surface // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 130. P. 084701(1)– 084701(8).
- 17. *Kishi K., Ikeda S.* X-ray photoelectron spectroscopic study of the reaction of evaporated metal films with chlorine gas // J. Phys. Chem. 1974. Vol. 78. P. 107–112.
- Barth J.V., Brune H., Ertl G., Behm R.J. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: atomic structure, long-range superstructure, rotational domains and surface defects // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. P. 9307–9318.
- Narasimhan S., Vanderbilt D. Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111) // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69. P. 1564–1567.
- Schaff O., Schmid A.K., Bartelt N.C., Juan de la Figuera, Hwang R.Q. In-situ STM studies of strain-stabilized thin-film dislocation networks under applied stress // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 319–321. P. 914–918.
- Van Hove M.A., Koestener R.J., Stair P.C., Bibérian J.P., Kesmodel L.L, Bartoš I., Somorjai G.A. The surface reconstructions of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold // Surf. Sci. 1981. Vol. 103. P. 189–217.
- Andryushechkin B.V., Cherkez V.V., Gladchenko E.V., Zhidomirov G.M., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D., Eltsov K.N. Structure of chlorine on Ag(111): evidence of the (3×3) reconstruction // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 205434(1)–205434(5).
- Baker T.A., Friend C.M., Kaxiras E. Chlorine interaction with defects on the Au(111) surface: a first-principles theoretical investigation // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 129. P. 104702(1)–104702(5).
- Meyer J.A., Baikie I.D., Kopatzki I.E., Behm R.J. Preferential island nucleation at the elbows of the Au(111) herringbone reconstruction through place exchange // Surf. Sci. 1996. Vol. 365. P. L647–L651.
- 25. *Maeland A., Flanagan T.B.* Lattice spacings of gold–palladium alloys // Canad. J. Phys. 1964. Vol. 42. P. 2364–2366.
- Liu Lin-Gun, Bassett W.A. Compression of Ag and phase transformation of NaCl // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 44. P. 1475–1480.
- 27. *Shard G., Dhanak V.R.* Chlorine adsorption on silver (111) at low temperatures // J. Phys. Chem. 2000. Vol. 104. P. 2743–2748.
- Doll K., Harrison N.M. Chlorine adsorption on the Cu(111) surface // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 317. P. 282–289.
- Goddard P.J., Lambert R.M. Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111) // Surf. Sci. 1977. Vol. 67. P. 180– 194.

- 30. Walter W.K., Manolopoulos D.E., Jons R.G. Chlorine adsorption and diffusion on Cu(111) // Surf. Sci. 1996. Vol. 348. P. 115–132.
- 31. Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M. Domain-wall mechanism of incommensurate structure formation in chemisorbed halogen layers on Cu(111) // Surf. Sci. 2000. Vol. 470. P. L63–L68.
- 32. Wyckoff R.W.G. Crystal Structures. Vol. 1. N.Y., London: Wiley, 1963.
- 33. *Clark E.S., Templeton D.H., Macgillavry C.H.* The crystal structure of gold(III) chloride // Acta Crystallogr. 1958. Vol. 11. P. 284–288.
- Réffy B., Kolonits M., Schulz A., Klapötke T.M., Hargittai M. Intriguing gold trifluoridesmolecular structure of monomers and dimers: an electron diffraction and quantum chemical study // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. P. 3127–3134.
- 35. Blackmore I.J., Bridgeman A.J., Harris N., Holdaway M.A., Rooms J.F., Thompson E.L., Young N.A. Experimental evidence for a Jahn–Teller distortion in AuCl₃ // Angew. Chem. Int. Ed. 2005, Vol. 44. P. 6746–6750.